УДК 544.032

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЯХ СИСТЕМ «АЛЮМИНИЙ-ОКСИД АЛЮМИНИЯ»

Н.В. Борисова, Э.П. Суровой, И.В. Титов

ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»
E-mail: epsur@kemsu.ru

Пленки алюминия толщиной более 2 нм проявляют, а менее 2 нм не проявляют характерные для алюминия полосы поглощения и отражения в диапазоне λ=190...1100 нм. Спектрофотометрическим, гравиметрическим и микроскопическим методами установлено, что в результате термической обработки в интервале температур 373...600 К в течение 1...140 мин. в атмосферных условиях толщина, масса и спектры поглощения и отражения пленок алюминия (d=2...200 нм) претерпевают значительные изменения. Показано, что кинетические кривые степени превращения, изменения толщины и массы образцов удовлетворительно описываются в рамках логарифмического закона. Установлено, что изменения спектров поглощения, толщины и массы пленок алюминия связаны с формированием на их поверхности оксида алюминия.

Алюминий – серебристый (белый) металл, и его сплавы благодаря комплексу положительных свойств (пластичность, малая плотность, низкая температура плавления, высокие отражательная способность, тепло- и электропроводность и др.) нашли широкое применение в различных областях науки, техники, промышленности. В качестве конструкционных материалов алюминий и его сплавы используют в ракетной технике, авиа-, авто-, судо- и приборостроении, в строительстве, в конструкциях железнодорожных и трамвайных путей [1–3]. В электротехнической промышленности алюминий применяется для изготовления проводов и кабелей [4]. Тонкие алюминиевые слои, «просветленные» оксидом, применяют для изготовления теплоотражающих покрытий [5]. По широте применения алюминий и его сплавы занимают второе место после стали и чугуна. Создание контактов алюминия со светочувствительными материалами приводит к изменению фоточувствительности последних [6, 7]. Однако металлическое состояние для алюминия в атмосферных условиях термодинамически неустойчиво [1–3, 8–10]. Алюминий химически активен и при контактировании с окружающей средой подвергается атмосферной коррозии с образованием защитной пленки оксида алюминия Al_2O_3, которая надежно предохраняет металл от дальнейшего окисления [1–3, 8–10]. Алюминий относится к группе неблагородных металлов, которые имеют отрицательное значение свободной энергии при протекании реакции ионизации даже в отсутствии кислорода [1–3]. Расширение областей применения алюминия выдвигает новые научно-технические задачи, поднимает требования к свойствам изделий из алюминия и его сплавов [11–16]. Изучение природы и закономерностей процессов, протекающих при тепловом воздействии в алюминии и на его поверхности, представляется необходимым как для решения группы научных задач, в частности, выяснения степени общности процессов, протекающих на границе между металлом, оксидом и окружающей атмосферой, так и в связи с необходимостью разработки принципиально новых материалов для полупроводниковой микроэлектроники.

В настоящей работе представлены результаты цикла исследований, направленного на выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих в условиях атмосферы в наноразмерных слоях систем алюминий-оксид алюминия в зависимости от толщины материала, температуры и времени теплового воздействия.

Объекты и методы исследования

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2\cdot10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких (2...200 нм) слоев алюминия на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост ВУП-5М. В качестве испарителя использовали лодочки, изготовленные из молибдена толщиной $d=3\cdot10^{-4}$ м. Оптимальное расстояние от лодочки-испарителя до подложки составляет 8...9 см.

Подложками служили стекла от фотопластинок толщиной $1\cdot10^{-3}$ м и площадью $2\cdot10^{-4}...4\cdot10^{-4}$ м^2, которые подвергали предварительной обработке в концентрированной азотной кислоте, в растворе бихромата калия в концентрированной серной кислоте, в кипящей мыльной воде, промывали в дистиллированной воде и сушили [17, 18]. Обработанные подложки оптически прозрачны в диапазоне 300...1100 нм.

Толщину пленок алюминия определяли спектрофотометрическим, микроскопическим и гравиметрическим методами [1]. Гравиметрический метод кварцевого микровзвешивания основан на определении приращения массы (Δm) на единицу поверхности кварцевого резонатора (толщиной h=0,1 мм) после нанесения на нее пленки алюминия. Разрешающая способность при термостабилизации резонаторов на уровне ±0,1°С составляла $\Delta m=1\cdot10^{-8}...1\cdot10^{-9}$ г/см^2. Среднюю толщину пленки после взвешивания рассчитывали по формуле:

$$d_п=\Delta m/F_п\cdot\rho_м,$$

где Δm – приращение массы кварцевого резонатора после нанесения пленки алюминия, $F_п$ – площадь пленки на подложке, $\rho_м$ – удельная масса нанесенного вещества [17, 18].

Образцы подвергали термической обработке в сушильных шкафах «Memmert BE 300» и «SPT-200», в муфельной печи «Тулячка-3П» в интервале температур 373...600 K. При этом образцы помещали на разогретую до соответствующей температуры фарфоровую пластину и подвергали термической обработке в течение 1...140 мин. в атмосферных условиях. Регистрацию эффектов до и после термической обработки исследуемых образцов осуществляли гравиметрическим, микроскопическим и спектрофотометрическим (в диапазоне длин волн 190...1100 нм, используя спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») методами.

Результаты и обсуждение

В результате исследований оптических свойств тонких слоев алюминия, нанесенных на стеклянные подложки, до, в процессе и после термической обработки в атмосферных условиях, прежде всего, было установлено, что спектры поглощения и отражения пленок алюминия до термообработки существенно зависят от их толщины. На рис. 1 и 2 представлены спектры поглощения и отражения пленок алюминия разной толщины в диапазоне d=2...200 нм. Видно, что в исследуемом диапазоне длин волн на спектральных кривых поглощения и отражения для всех исследованных образцов можно выделить характерные для алюминия полосы (в частности – минимум отражения при $\lambda\approx840$ нм) [12–14]. По мере уменьшения толщины пленок алюминия на спектральных кривых отражения и поглощения постепенно перестают проявляться характерные для алюминия полосы. Для пленок алюминия толщиной d<2 нм наблюдается бесструктурное поглощение и отражение в диапазоне λ=190...1100 нм.

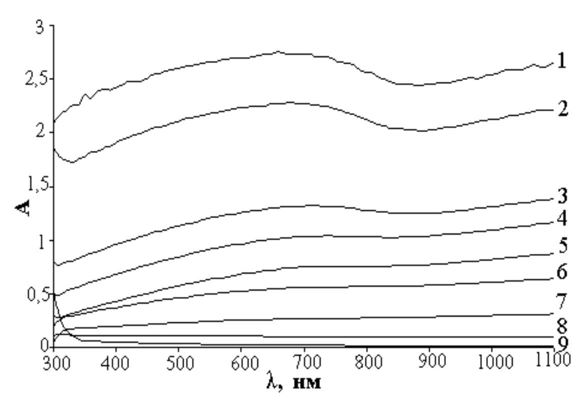


Рис. 1. Спектры поглощения пленок алюминия толщиной: 1) 200, 2) 165, 3) 92, 4) 71, 5) 50, 6) 38, 7) 19, 8) 8, 9) 2 нм

Коэффициент отражения (R) светового потока, падающего по нормали к плоской поверхности твердого тела из вакуума (воздуха), может быть представлен через коэффициенты преломления (n) и поглощения (k) твердого тела в следующем виде [14–16]:

$$R=((n-1)^2+k^2)/((n+1)^2+k^2).$$

Коэффициенты поглощения и преломления и, как следствие, коэффициент отражения в значительной степени зависят от длины волны падающего света [14–16]. Для химически чистого алюминия при λ=589 нм коэффициенты преломления и поглощения составляют 1,44 и 5,23 соответственно [14]. Коэффициент отражения будет равен R = 0,83. Из рис. 2 видно, что этому значению коэффициента отражения соответствуют пленки алюминия толщиной более 160 нм.

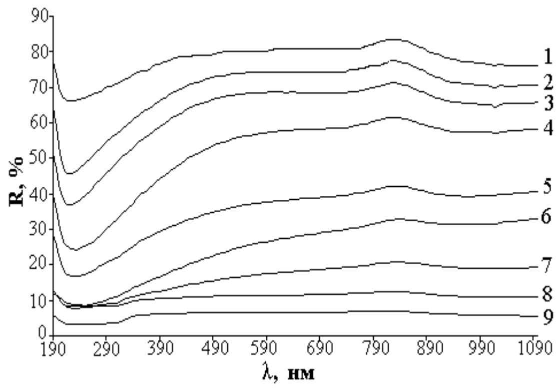


Рис. 2. Спектры отражения пленок алюминия толщиной: 1) 165, 2) 94, 3) 71, 4) 50, 5) 38, 6) 30, 7) 19, 8) 11, 9) 2 нм

Из уравнения следует, что если в определенном спектральном диапазоне твердое тело не поглощает свет, то коэффициент отражения будет зависеть только от значения показателя преломления. Полагая, что основным продуктом при термообработке алюминия является оксид алюминия, коэффициент преломления которого в зависимости от модификации составляет 1,5...1,7 [3], коэффициент отражения для Al_2O_3 должен составить величину ≈0,04...0,07

(4...7 %). Таким образом (рис. 2), при получении пленок алюминия методом термического испарения в вакууме (см. выше) на их поверхности формируется слой оксида алюминия, и по мере уменьшения толщины оптические свойства пленок алюминия все в большей степени (при толщине пленки менее 2 нм практически полностью) определяются наличием пленки Al_2O_3 на его поверхности.

В результате хранения, а также термической обработки пленок алюминия разной толщины в интервале температур (T=373...600 K) в атмосферных условиях спектры поглощения и отражения, толщина и вес образцов претерпевают существенные изменения. Причем, наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения, толщина и вес после термической обработки образцов в значительной степени зависят от первоначальной толщины алюминиевых пленок, температуры и времени термообработки. На рис. 3 в качестве примера приведены спектры поглощения пленок алюминия толщиной d=12 нм до и после термической обработки при 523 K.

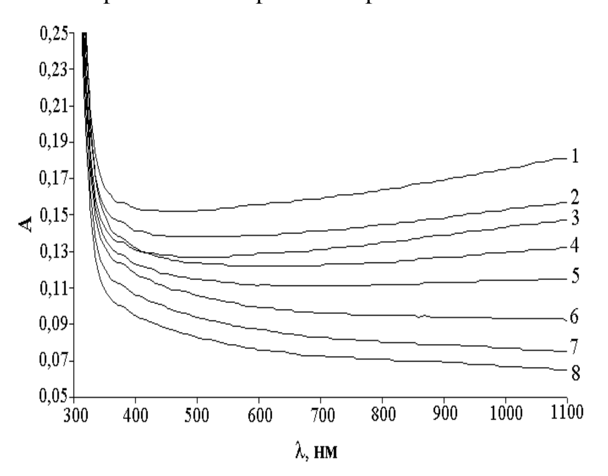


Рис. 3. *Спектры поглощения пленки алюминия толщиной 12 нм до и после предварительной термической обработки при 523 K: 1) без термообработки, 2) 1, 3) 5, 4) 10, 5) 20, 6) 40, 7) 80, 8) 140 мин*

Видно, что термическая обработка приводит к существенным изменениям вида спектральных кривых поглощения образцов. Отметим, что наблюдаемые изменения не аддитивны в рассматриваемом спектральном диапазоне длин волн. Наряду с уменьшением в интервале λ=330...1100 нм и увеличением в интервале $\lambda \leq 330$ нм оптической плотности образца формируется спектр поглощения нового вещества. Оцененная по длинноволновому порогу отражения (рис. 2), который находится при $\lambda \leq 190$ нм, оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества составляет $E \geq 6,5$ эВ. Полученное значение ширины запрещенной зоны вещества удовлетворительно совпадает с шириной запрещенной зоны оксида алюминия (по разным данным $E \geq 6,5...9,5$ эВ) [10]. Поэтому было сделано предположение, что при термической обработке пленок алюминия основным продуктом взаимодействия их с ингредиентами окружающей среды является оксид алюминия.

При увеличении или уменьшении температуры, при которой осуществлялась термическая обработка, закономерности изменения спектров поглощения независимо от исходной толщины пленок алюминия сохраняются – наблюдается уменьшение оптической плотности образцов. При одинаковой исходной толщине пленок алюминия с увеличением температуры ускоряется изменение оптической плотности. По мере увеличения толщины пленок алюминия (вплоть до 200 нм) при постоянной температуре (в интервале 373...600 K) термической обработки наблюдается последовательное уменьшение эффектов изменения оптической плотности образцов во всем исследованном спектральном диапазоне.

Для выяснения закономерностей протекания процесса взаимодействия пленок алюминия с активными ингредиентами окружающей среды (используя результаты измерений спектров поглощения и отражения пленок алюминия разной толщины до и после термической обработки образцов при разных температурах) были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения $\alpha=f(\tau)$ при различных длинах волн. Для построения кинетических кривых в координатах $\alpha=f(\tau)$ был применен следующий подход. На основании анализа полученных в настоящей работе спектров поглощения и отражения пленок алюминия и Al_2O_3 для построения кинетических кривых $\alpha=f(\tau)$ был выбран диапазон длин волн λ=400...900 нм, в котором пленки алюминия имеют значительное поглощение, а поглощением Al_2O_3 можно пренебречь. Оптическая плотность ($A_{обр.}$) пленки алюминия зависит от времени термической обработки, а при определенном времени термической обработки будет складываться из оптической плотности, связанной с наличием слоя алюминия (A_{Al}) и оксида алюминия ($A_{Al_2O_3}$):

$$A_{обр.}=A_{Al}+A_{Al_2O_3}.$$

Если обозначить через α степень термического превращения пленок алюминия в оксид алюминия, то при длине волны (например, λ=590 нм – рис. 3), соответствующей спектральной области, в пределах которой алюминий поглощает, а оксид алюминия практически не поглощает свет [10, 14], текущие оптические плотности пленок алюминия (A_{Al}) и оксида алюминия ($A_{Al_2O_3}$) можно представить в следующем виде:

$$A_{Al}=A_{Al}^{1}(1-\alpha),$$
$$A_{Al_2O_3}=A_{Al_2O_3}^{1}\alpha,$$

где A_{Al}^{1}, $A_{Al_2O_3}^{1}$ – предельная оптическая плотность слоя алюминия и оксида алюминия при λ=590 нм.

В итоге получаем следующее выражение для степени термического превращения пленки алюминия в оксид алюминия:

$$A_{обр.}=A_{Al}^{1}(1-\alpha)+A_{Al_2O_3}^{1}\alpha,$$
$$\alpha=(A_{Al}^{1}-A_{обр.})/(A_{Al}^{1}-A_{Al_2O_3}^{1}).$$

Известно [14–16], что падающая по нормали на поверхность какой-либо системы световая волна от источника излучения претерпевает зеркальное отра-

жение, рассеяние, поглощение и пропускание. При прохождении через границы нескольких сред (воздух – оксид алюминия – алюминий – стекло – воздух) с различными коэффициентами преломления (n), что имеет место в рассматриваемом случае, суммарная зеркально отраженная световая волна (R) будет складываться из нескольких составляющих:

$$R=R_1+R_2+R_3+R_4,$$

где R_1 – зеркально отраженная световая волна от границы воздух – оксид алюминия, R_2 – зеркально отраженная световая волна от границы оксид алюминия – алюминий, R_3 – зеркально отраженная световая волна от границы алюминий – стекло, R_4 – зеркально отраженная световая волна от границы стекло – воздух.

Таким образом, измеряемое в реальных условиях на спектрофотометре полное значение оптической плотности включает (как минимум) несколько составляющих

$$A=A_{обр.}+A_{отр.}+A_{рас.},$$

где $A_{обр.}$ – значение оптической плотности образца; $A_{отр.}$ – значение оптической плотности, обусловленное потерями на зеркальное отражение света поверхностью образца; $A_{рас.}$ – значение оптической плотности, обусловленное потерями на диффузное рассеяние света поверхностью образца.

Специальными исследованиями было установлено, что диффузное рассеяние поверхностью пленок алюминия пренебрежимо мало по сравнению с зеркальным отражением (см. рис. 2) и, как следствие, $A_{рас.}$ можно считать ≈0. Тогда

$$A=A_{обр.}+A_{отр.},$$

$$A=\lg I_{пад.}/I_{прош.}=\lg I_{пад.}-\lg I_{прош.},$$

$$\lg I_{прош.}=\lg I_{пад.}-A,$$

коэффициент зеркального отражения $R=I_{отр.}/I_{пад.}$; $I_{отр.}=R\cdot I_{пад.}$,

$$A_{образца}=\lg I_{вход.}/I_{прош.}=\lg I_{вход.}-\lg I_{прош.},$$

где $I_{пад.}$, $I_{прош.}$, $I_{отр.}$, $I_{вход.}$ – интенсивность падающего, прошедшего, отраженного и входящего в образец света,

$$I_{пад.}=I_{вход.}+I_{отр.},$$

$$I_{вход.}=I_{пад.}-I_{отр.}=I_{пад.}(1-R).$$

После несложных преобразований окончательная формула для расчета истинного (вызванного поглощением света в веществе) значения оптической плотности:

$$A_{обр.}=A+\lg(1-R).$$

В результате обработки спектров поглощения было установлено, что степень термического превращения пленок алюминия зависит от первоначальной толщины, температуры и времени термической обработки.

Прежде всего, было отмечено, что степень термического превращения по мере увеличения времени термообработки возрастает. Уменьшение толщины пленки алюминия приводит к увеличению степени термического превращения во всем исследованном интервале температур 373...600 K. Увеличение температуры термообработки при постоянной толщине пленок алюминия приводит к возрастанию степени термического превращения. Установлено, что кинетические кривые степени превращения при термической обработке пленок алюминия удовлетворительно описываются в рамках логарифмического закона. На рис. 4 в качестве примера приведены кинетические кривые степени превращения пленок алюминия при 573 K в зависимости от первоначальной толщины образцов.

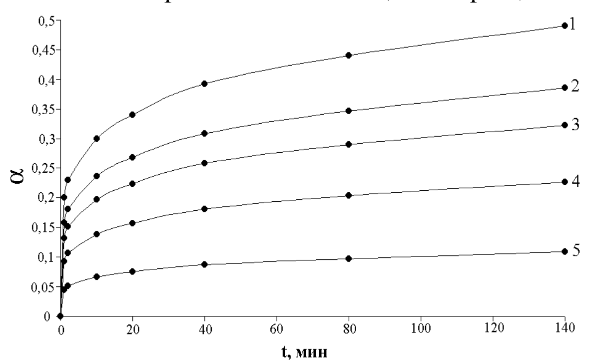


***Рис. 4**. Зависимость степени превращения от толщины пленок алюминия при 573 K: 1) 21, 2) 26, 3) 32, 4) 45, 5) 94 нм*

На рис. 5 представлены кинетические зависимости изменения массы пленок алюминия за счет образования оксида алюминия в процессе термической обработки при 423 K.

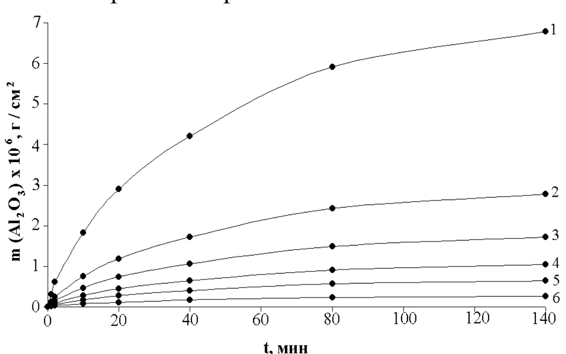


***Рис. 5.** Зависимость массы оксида алюминия от времени термической обработки (423 K): 1) 8, 2) 19, 3) 30, 4) 50, 5) 80, 6) 195 нм*

Видно, что в процессе термической обработки наблюдается увеличение массы образца. Причем, интенсивность процесса окисления при постоянной температуре термической обработки тем больше, чем меньше первоначальная толщина пленок алюминия. С увеличением температуры термической обработки увеличивается массовая доля образовавшегося оксида алюминия. При сопоставлении массы оксида алюминия, определенного гравиметрическим методом при разных временах и температурах термической обработки в условиях полного окислении пленок алюминия разной толщины, и рассчитанных по уравнению реакции окисления

$$4Al+3O_2=2Al_2O_3$$

установлено их удовлетворительное совпадение. Этот факт также является дополнительным свидетельством того, что в процессе термической обработки пленок алюминия образуется слой оксида алюминия.

Термическая обработка приводит к увеличению толщины пленок оксида алюминия. На рис. 6 представлены кинетические кривые измененияготолщины оксида алюминия при 523 K.

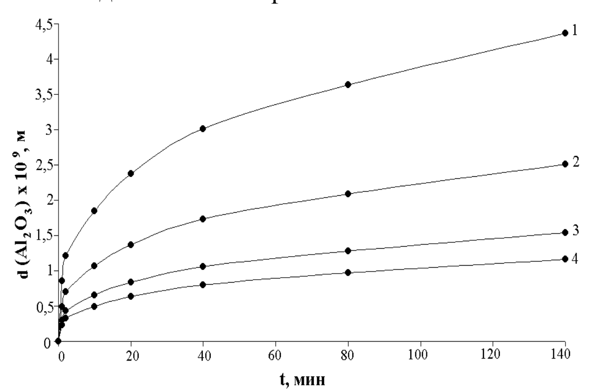


Рис. 6. *Зависимость толщины оксида алюминия от времени термической обработки (523 K): 1) 12, 2) 20, 3) 33, 4) 43 нм*

Видно, что толщина оксида алюминия в процессе термической обработки пленок алюминия увеличивается. При термической обработке пленок алюминия различной толщины при более высоких температурах установлено, что значительный и достаточно резкий прирост оксида алюминия наблюдается уже при небольших временах термообработки. Причем скорость прироста оксида алюминия тем больше, чем меньше толщина пленки алюминия.

Известно [1, 2], что одним из основных условий, характеризующих способность образованного первичного слоя продуктов взаимодействия ингредиентов окружающей среды с металлом тормозить дальнейшее окисление металла, является сплошность получаемой окисной пленки. Образующаяся окисная пленка будет препятствовать проникновению агентов, участвующих в процессе окисления в реакционное пространство, и таким образом тормозить дальнейший ее рост. Согласно критерию Пиллинга и Бедвортса, который для алюминия составляет 1,28 [1], следовало ожидать образования сплошной оксидной пленки, значительно тормозящей дальнейшее протекание процесса окисления, и, как следствие, в идеальном случае – параболического закона процесса окисления пленок алюминия, лимитируемого диффузией ионов Al^{3+} через слой окисла к его поверхности (ионный радиус Al^{3+} составляет 0,5 Å, а атомный радиус Al – 1,43Å) [1, 2, 10]:

$$L^2=K\tau+A,$$

где L – толщина пленки, τ – время окисления, K – константа скорости окисления, A – постоянная интегрирования.

Кроме того, согласно соотношению работ выхода между алюминием и оксидом алюминия [19, 20] по мере увеличения толщины оксидной пленки на поверхности алюминия [21] независимо от знака заряда и причины заряжения наружной поверхности адсорбционная способность оксидной пленки по отношению к акцепторному газу (кислороду воздуха) возрастает.

В результате анализа кинетических зависимостей степени превращения, изменения массы и толщины оксидного слоя установлено, что при термической обработке пленок алюминия толщиной d=2...200 нм в атмосферных условиях в интервале температур (373...600 K) в течение 1...140 мин. кинетические кривые окисления пленок алюминия удовлетворительно описываются в рамках логарифмического закона. Таким образом, на поверхности пленок алюминия в результате химической коррозии формируются сплошные оксидные пленки. Процесс коррозии будет тормозиться диффузией ионов алюминия через оксидную пленку (лимитирующей стадией процесса коррозии является диффузия ионов алюминия к границе поверхности оксидного слоя с окружающей средой), дальнейший рост которой будет постепенно замедляться при увеличении толщины оксидной пленки [1, 2]. Эффективные константы скорости лимитирующей стадии процесса коррозии, оцененные для пленок алюминия разной толщины, составляют k=2...8·10^{-2} $мин^{-1}$.

Работа поддержана грантом Президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ – 20.2003.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 592 с.
2. Бахвалов Г.Т. Защита металлов от коррозии. – М.: Металлургия, 1964. – 288 с.
3. Краткая химическая энциклопедия. Т. 1. – М.: Советская энциклопедия, 1961. – 1263 с.
4. Стриха В.И., Бузанева Е.В. Физические основы надежности контактов металл-полупроводник в интегральной электронике. – М.: Радио и связь, 1987. – 254 с.
5. Спиридонов А.В. Современное состояние и перспективы совершенствования светопрозрачных ограждений // Строительные материалы. – 1998. – № 7. – С. 4–6.
6. Индутный И.З., Костышин М.Т., Касярум О.П., Минько В.И., Михайловская Е.В., Романенко П.Ф. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл-полупроводник. – Киев: Наукова думка, 1992. – 240 с.
7. Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. Фотолиз гетеросистем AgN_3(A) – металл // Химическая физика. – 2000. – Т. 19. – № 8. – С. 22–25.
8. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов. – М.: Мир, 1969. – 392 с.
9. Окисление металлов / Под ред. Ж. Бенара. – М.: Металлургия, 1969. – 448 с.
10. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии. Диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. – М.: Мир, 1975. – 399 с.

11. Технология тонких пленок / Под ред. Л. Майссела, Р. Гленга. – М.: Советское радио, 1977. – Т. 1. – 664 с.
12. Минайчев В.Е. Нанесение пленок в вакууме. – М.: Высшая школа, 1989. – 110 с.
13. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. – М.: Наука, 1983. – 239 с.
14. Гуревич М.М. Фотометрия. – Л.: Энергоатомиздат, 1983. – 272 с.
15. Афанасьев В.А. Оптические измерения. – М.: Высшая школа, 1981. – 229 с.
16. Эпштейн М.И. Измерения оптического излучения в электронике. – Л.: Энергоатомиздат, 1990. – 256 с.
17. Борисова Н.В., Суровой Э.П., Титов И.В. Закономерности изменения свойств пленок меди в процессе термической обработки // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 1. – С. 86–90.
18. Суровой Э.П., Бин С.В., Борисова Н.В., Титов И.В. Релаксация тока в наноразмерных пленках оксида вольфрама (VI) // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 3. – С. 102–106.
19. Суровой Э.П., Титов И.В., Бугерко Л.Н. Контактная разность потенциалов для азидов свинца, серебра и таллия // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 2. – С. 79–83.
20. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. – Киев: Наукова думка, 1981. – 340 с.
21. Волькенштейн Ф.Ф. Физико-химия поверхности полупроводников. – М.: Наука, 1972. – 399 с.

Поступила 04.12.2006 г.

УДК 543.226:541.123.7